

Helsinki 2.3.2004

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 10 MAR 2004

WIPO

PCT



Hakija  
Applicant

Labmax Oy  
Helsinki

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20022175

Tekemispäivä  
Filing date

10.12.2002

Kansainvälinen luokka  
International class

A23D

Keksinnön nimitys  
Title of invention

"Elintarvikeöljyvalmiste ja sen käyttö"

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite:	Arkadiankatu 6 A	Puhelin:	09 6939 500	Telefax:	09 6939 5328
	P.O.Box 1160	Telephone:	+ 358 9 6939 500	Telefax:	+ 358 9 6939 5328
	FIN-00101 Helsinki, FINLAND				

## Elintarvikeöljyvalmiste ja sen käyttö

- 5 Keksintö kohdistuu elintarvikeöljyvalmistukseen, joka perustuu rypsi- tai rapsiöljyyn ja sisältää antioksidanttia. Keksintö kohdistuu erityisesti voini, margariinin ja jauhoparanteet leivonnassa tai elintarvikevalmistuksessa korvaavaan rypsi- tai rapsiputijaiseen elintarvikeöljyvalmistukseen. Keksintö kohdistuu myös elintarvikeöljyvalmisteen käyttöön.
- 10 Terveellisin kasvisrasvavaihtoehto on kovettamaton rypsi- tai rapsiöljy. Koostumuksensa perusteella tämä kasviöljy on parempi kuin esim. oliiviöljy.
- 15 Öljyn ongelma on härskiintyminen, joka pilaa myös sitä sisältävän elintarvikkeen. Härskiintyminen vaikuttaa etenkin tuotteen hajuun ja makuun ja siten suoraan kuluttajan tyytyväisyyteen. Tämä ongelma tulee esiin esim. säilytettäessä valmistetta pitkiä aikoja. Härskiintyminen on lisäksi nopeampaa, jos tuotetta säilytetään huoneenlämpötilassa. Markkinoilla on useita rypsi- tai rapsiöljypohjaisia elintarvikeöljyjä, joissa härskiintymisen estoa on pyritty parantamaan antioksidanteilla.
- 20 Härskiintyminen ruokaöljyssä on monitahoinen prosessi, joka tuottaa reaktiivisia yksiköitä, kuten orgaanisia peroksiedejä, alkoholeja, aldehydejä, ketoniyhdisteitä ja karbonyyliä happoja. Monista mahdollisista hapettumisreaktioista yleisin on vapaiden radikaalien muodostuminen kaksoissidoksen sisältäviin rasvahappoihin, jotka muuten ovat suositeltavia ruokavaliossa. Nämä vapaat radikaalit sitovat happea ja muodostavat peroksidiradikaalin, joka mahdollistaa ketjureaktion ja josta syntyy orgaanisia peroksiedejä päätuotteena. Nämä peroksidit muuntuvat sekundaarisiksi tuotteiksi, kuten alkoholiksi ja karbonyyliyhdisteiksi, jotka edelleen hapettuvat karboksyylihapoiksi. Samalla rypsiöljyn sisältämät tokoferolit menettävät antioksidanttiominaisuutensa. Härskiintymistä voi tapahtua varastointiolosuhteissa, mutta erityisesti ruokaöljyn rasvat altistuvat härskiintymiselle käytön yhteydessä ja öljyn ollessa valmiissa elintarvikeessa, koska siihen tilanteisiin liittyy korkea lämpötila ja
- 25
- 30
- 35

hapellinen ympäristö. Näin ollen runkaöljyn laatu vaikuttaa ratkaisevasti sen avulla valmistetun elintarvikkeen, erityisesti leivonnaisten laatuun.

5 Olemassa olevissa tunnetuissa tuoteratkaisuissa käytetään antioksidantteina propyyliigallaattia, butyylihydroksianisolia (BHA), butyylihydroksitolueenia (BHT) tai askorbiinihappoa tai jotain niiden seuksia. Emulgaattoreina käytetään yleisesti lesitiinimulgaattoria. Jauhonparanteina käytetään erilaisiin kovetettuun rasvaan muodostettuja seoksia, joissa osassa on mukana entsyymejä.

10 Synteettiset antioksidantit, kuten butyylihydroksianisoli (BHA) ja butyylihydroksitolueeni (BHT), voivat aiheuttaa ei-toivottuja sivuvaikutuksia, jos niiden päivittäinen saantisuositus ylitetään. Tämä onkin aiheuttanut yhä kasvavan kiinnostuksen luonnollisia antioksidantteja kohtaan.

20 Keksinnön tarkoituksena on poistaa erityisesti tuotteen ja tuotteen avulla valmistetun elintarvikkeen säilyvyyteen liittyvät ongelmat ja esittää kaksoissidoksellisia rasvahappoja sisältävä elintarvikeöljyvalmiste, joka pysyy härskiintymättömänä huomattavasti kauemmin kuin nykyiset valmisteet ja joka perustuu luonnon antioksidantteihin. Luonnon antioksidantteilla ymmärretään tässä antioksidantteja, jotka esiintyvät luonnossa mutta jotka voivat olla joko luonnonaineista peräisin tai synteettisesti valmistettuja.

25 Keksinnön tarkoituksena on myös esittää monitoiminen pumpattava kovettamaton, tyydyttämättömiä rasvoja (triglyseridejä) sisältävä härskiintymätön rypsi- tai rapsiöljypohjainen elintarvikeöljy, jota voidaan käyttää elintarvikkeiden valmistuksessa elintarvikkeeseen jäävänä  
30 öljynä, erityisesti leivonnassa leivontaöljynä.

Tämän tarkoituksen toteuttamiseksi keksinnön mukaiselle valmisteelle on pääasiassa tunnusomaista se, että se sisältää  $\alpha$ -lipolinihappoa antioksidantin regenerolijana. Alfalipoliinihapolla on merkitystä erityisesti  
35 elintarvikeöljyn avulla valmistetun tuotteen säilyvyyden kannalta, koska se säilyttää tokoferoliantioksidanttien vaikutuksen ja estää härskiintymisen pitkän ajan valmiissa tuotteessa.

Frään edullisen suoritusmuodon mukaisella lisäaineistuksella voidaan saada aikaan ensimmäinen pumpattava, kovettamatonta rasvaa sisältävä kasviöljyvalmiste, joka käsittää pohjana rypsi- ja/tai rapsiöljyä sekä

5 antioksidanttina tokoferolia, emulgaattorina lesitiiniä (E322), rasvahappojen mono- ja diglyseridejä (E471), rasvahappojen mono- ja diglyseridien etikkahappoesteriä (E472a) tai rasvahappojen sakkaroosiestereitä (E473); happamuuden säätöön voidaan käyttää sitruunahappoa (E330); antioksidanttina käytetyn tokoferoliseoksen

10 (E306) regeneroijana käytetään alfalipolinihappoa, entsyyminä elintarvikkeen raaka-aineen (leivonnassa jauhon) orgaanisia pitkäketjuisia komponentteja pilkkomaan kykeneviä entsyymeitä, kuten amylaasia ja/tai pentosanaasia ja mahdollisesti hemiselluloosaa, jotka voivat olla esim. *Aspergillus niger*, *Trichoderma longibrachiatum* ja

15 *Aspergillus oryzae* -peräisiä entsyymeitä, aikaansaamaan leipomotuotteen rakenteen kuohkeutta ja parantamaan pakkasvarastoinnin kestävyttä. Mainitulla entsyymillisäyksellä voidaan korvata erikseen lisättävät entsyymeitä sisältävät jauhoparanteet ja tuote sopii tällöin erityisesti hiivataikinoihin (hiivalla nostatettaviin

20 talkinoihin) ja pakastetalkinoihin. Aromit, jos niitä käytetään, valitaan tarpeen mukaan rasvaliukoisten aromien ryhmästä. Voidaan käyttää esimerkiksi voiaromia.

Sopivalla lisäaineistuksella voidaan siis monitoimisuutta parantaa. Kun

25 käytetään yhtä tai useampaa entsyymiä, saadaan pumpattava kovettamaton, tyydyttämättömiä rasvoja (triglyseridejä) sisältävä härskiintymätön rypsi- tai rapsiöljypohjainen leivontaöljy, joka toimii samalla jauhoparanteena korvaten näin jauhelna tai muuten erillisenä annostuksena lisättävät perinelset jauhoparanteet. Tällainen yhtä tai

30 useampaa entsyymiä sisältävä leivontaöljy sopii myös pakastetaikinoiden valmistamiseen. Kun tuotossa käytetään voiaromia, saadaan edellisten lisäksi leivontaöljy, joka antaa valmiille leivotulle tuotteelle samalla voion aromin. Voidaan käyttää myös muuta rasvaliukoista aromia, jos valmiille tuotteelle halutaan muu erityinen

35 aromi. Voiaromia tai muuta rasvaliukoista aromia voidaan käyttää myös ilman entsyymeitä.

Keksintöä selostetaan seuraavassa tarkemmin eräin esimerkein, jotka eivät ole keksintöä rajoittavia.

- 5 Kaikki valmisteet tehtiin rypsiöljypohjaan. Öljyn pääraaka-aineena oli Mildola Oy:n valmistama, ilman kemikaaleja puristettu rypsiöljy. Öljyn luontainen tokoferolitaso oli n. 25 mg/kg. Esimerkit valmisteista on esitetty seuraavassa taulukossa (määrät painoprosenteina).

	1	2	3	4	5	6	7
Raffinoitu rypsi- ja/tai rypsiöljy	98,613	99,288	98,788	98,719	96,839	96,539	96,439
Lesitiini soija/rypsi	1,325	0,650	-	-	-	-	-
E 473	-	-	1,150	-	-	-	-
E 472a	-	-	-	0,200	0,150	0,180	0,180
E 472e	-	-	-	1,000	1,000	2,000	2,000
Alfatokoferoli	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
Gamma-tokoferoli	0,015	0,015	0,015	0,023	0,023	0,023	0,023
Delta-tokoferoli	0,010	0,010	0,010	0,015	0,015	0,015	0,015
Sitruunahappo	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
Alfalipoilinihappo	0,015	0,015	0,015	0,020	0,020	0,020	0,020
Pentosanaasi/alfa-amylaasi-entsyymi	-	-	-	-	1,045	1,045	1,045
Hemiselluloosa/amylaasi-entsyymi	-	-	-	-	0,885	-	-
Alfa-amylaasi-entsyymi	-	-	-	-	-	0,155	0,155
Voliaromi	-	-	-	-	-	-	0,100

- 10 Valmisteessa 1 on emulgaattorina käytetty soijalesitiiniä ja valmisteessa 2 rypsilesitiiniä. Valmisteessa 3 on emulgaattorina rasvahappojen sakkaroosiestarit (E473). Valmisteissa 4 - 7 on emulgaattorina rasvahappojen mono- ja diglyseridien etikkahappoestereiden ja mono- ja diasetyylivinihappoestereiden seos
- 15 (E472a + E472e), valmisteissa 5 - 7 on käytetty entsyymilisäyksenä alfa-amylaasia ja pentosanaasia ja valmisteessa 5 näiden lisäksi vielä hemiselluloosa/amylaasi-entsyymiä (pentosanaasi/alfa-amylaasi: Nutrilife CS 16, hemiselluloosa/amylaasi: Nutrilife k-FQ10, alfa amylaasi: Nutrilife AM17, valmistaja kaikilla Grünau Illerliseen GmbH),
- 20 ja valmisteessa 7 on käytetty voliaromia. Kaikissa valmisteissa on alfa-, gamma- ja delta-tokoferolien seosta antioksidanttina (valmisteissa 4 -

7 enemmän) ja alfa-lipoliinihappoa tokoferoliantioksidantin regeneroijana (valmisteissa 4 – 7 enemmän). Kaikissa valmisteissa on myös sitruunahappoa (E330) pH:n säätäjänä ja metalli-ionien sieppaajana. Tokoferollen määrä on taulukossa ilmoitettu tuotteeseen  
5 lisättyinä tokoferolina, ja on otettava huomioon, että näiden lisäksi siinä on rypsiöljypohjasta peräisin olevaa luontaista tokoferolia. Lisätyssä tokoferoliseoksessa on tavallisesti alfa-tokoferolia 5 – 10 p-%, gamma-tokoferolia 40 – 65 p-% ja delta-tokoferolia 25-55 p-%. Tällaista tokoferoliseosta lisätään edullisesti niin paljon, että valmisteen  
10 kokonaistokoferoli (ml. öljystä peräisin oleva luontainen) on vähintään 0,02 p-%.

Lisätty synteettinen tokoferoli on herkkää ja toimii nopeana hapettumisenestoaineena. On edullista, että lisätty synteettinen  
15 tokoferoli on ainakin gamma- ja delta-tokoferolin seosta.

Rasvahappojen sakkaroosiestereillä on lisäksi se vaikutus, että ne saavat aikaan ruskean värin kuumennuksessa, mikä voi olla  
20 toivottavaa juuri leivonnassa, koska näin voidaan ruskea/ruuskehlava pintaväri saada leivonnaisiin ilman sokerillisäystä.

Entsyymit ovat hyvin suojattuina öljyssä, ja alkavat toimia elintarvikkeiden ympäristössä tullessaan jauhон sisältämien komponenttien kanssa kosketuksiin. Näin jauhoparantelta ei tarvitse lisätä erikseen  
25 leivonnassa. Kun entsyymeitä sisältävää valmistetta käytetään pakastetaikinan valmistukseen, voidaan sillä kompensoida taikinan sisältämän hiivan aktiivisuuden lasku pakastuksen aikana.

Antioksidanttien tehoa voidaan vielä lisätä askorbiinihapon avulla. Jos  
30 valmisteissa on askorbiinihappoa, se parantaa alfa-lipoliinihapon tehoa vesiympäristössä, eli se estää elintarvikeöljyn härskiintymistä vettä sisältävässä elintarvikkeessa. Askorbiinihapon vaikutus alkaa siis, kun elintarvikeöljy tulee elintarvikkeen raaka-aineen sisältämän veden kanssa tekemisiin, esimerkiksi lisättäessä elintarvikeöljyä taikinaan  
35 leivonnan yhteydessä. Näin askorbiinihapolla voidaan estää varsinaisen elintarvikkeen härskiintymistä.

Jos emulgaattorina on rypsillesiiniä, sillä voidaan tokoferolien antioksidantteja nostaa edelleen. Lisäksi rypsillesiini on allorgiavapaa. Lisätty lesitiini on edullisesti hydrolysoitua lesitiiniä. Rypsilöljy sisältää myös luontaista lesitiiniä, ja lisäyksellä nostetaan lesitiinimäärä halutulle tasolle.

Rypsi- tai rypsilöljykomponentin tehtävänä on toimia kaikkien muiden komponenttien kantoaineena, ja se koostuu tunnetulla tavalla suurimmaksi osaksi pitkäketjuisten rasvahappojen triglyserideistä, ja se sisältää tyydyttymättömien rasvahappojen triglyseridejä. Öljykomponentin määrä on yleisesti vähintään 95 p-%.

Testeissä testattiin em. taulukon valmistetta 2 ja tunnettuja elintarvikeöljyvalmisteita.

Öljynäytteiden testaaminen suoritettiin Rancimat 743-laitteella, jonka on valmistanut Metrohm Ltd., Sveitsi. Käytettävää metodologiaa kutsutaan yleisesti "Rancimat method":ksi (Lauhli, M.W. and Bruttel, P.A. *Determination of the oxidative stability of fats and oils; comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the rancimat method. J. Am. Oil Chem. Soc. 63: 792-795 (1986)*).

Testissä näytteitä punnittiin 6 grammaa reaktioastiaan ja näytteet lämmitettiin 120 °C-asteeseen. Näytteisiin ajettiin jatkuvaa ilmavirtaa 20 l/h. Sähkönjohtavuus mitattiin testiastioista, joihin on mitattu 60 mL tislattua vettä.

Tuloksista voidaan todeta, että em. antioksidanttipaketilla saatiin Rancimat-testissä arvo 61,7 h, mikä on lähes samaa luokkaa kuin hydrogenoiduilla (kaksoissidoksia sisältämättömillä) rypsilöljyalasteilla (Akorex, Karlshamn). Toisaalta tehtäessä samat testit tunnetuilla antioksidantteja sisältävillä rypsilöljyvalmisteilla saatiin välillä 1,0 – 18,2 h olevia arvoja. Vähennettäessä antioksidanttipaketin (tokoferolit ja allatipoiinihappo) pitoisuus puoleen edellä esitetystä valmisteesta 2 päästiin vielä arvoon 56,6 h.

## 7

Alfa-lipoliinihapon vaikutus tulee parhaiten esiin vertaamalla valmisteeseen, jossa rypsiöljypohjaan oli lisätty synteettistä tokoferolien seosta 0,024 p-% ilman alfa-lipoliinihappoa: arvo oli vain 17,0 h, vaikka tokoferolimäärä oli samalla tasolla.

5

Keksinnön mukaisia valmisteita voidaan käyttää nestemuodossa olevina, pumpattavina, leivontamargariinit ja voita korvaavina leivontaöljyinä. Leivontaöljyä voidaan käyttää taikinassa 1 – 15 p-% taikinan tuorepainosta. Kun leivontaöljynä käytetään entsyymejä sisältävää valmistetta ja sitä käytetään pakastetaikinan valmistamiseen, on sen määrä 0,5 – 2,0 p-%, tavallisesti n. 1,0 p-% taikinan tuoreesta painosta.

10

Keksinnön mukainen öljy sopii erityisesti hlivataikinoihin lisättäväksi leivontaöljyksi sämpylöiden, pullien ja leipien leivonnassa, mutta keksintö ei ole rajoittunut näihin.

15

Keksintöä ei ole myöskään rajoitettu yksinomaan leivontaan, vaan sitä voidaan käyttää muidenkin elintarvikkeiden valmistuksessa, erityisesti tilanteissa, joissa öljy tulee veden kanssa kosketuksiin elintarvikkeessa ja valmistusprosessiin liittyy kuumennus.

20



8 L2

Patenttivaatimukset:

- 5 1. Elintarvikeöljyvalmiste, joka perustuu rypsi- tai rapsiöljyyn ja sisältää tokoferoliantioksidanttia, **tunnettu** siitä, että se sisältää  $\alpha$ -lipolinihappoa antioksidantin regeneroijana.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että tokoferoliantioksidantti sisältää lisättyä synteettistä tokoferolia.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että tokoferoli sisältää ainakin gamma- ja delta-tokoferolia.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että tokoferolla on vähintään 0,02 p-% ja alfa-lipolinihappoa vähintään 0,002 p-%.
- 20 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että se sisältää rypsillesiiniä.
- 25 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että se sisältää askorbiinihappoa.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen valmiste, **tunnettu** siitä, että se sisältää entsyymiä, kuten amylaasia, pentosanaasia ja/tai hemisellulaasia.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen valmisteen käyttö elintarvikkeen valmistuksessa, erityisesti leivonnassa.
- 30 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen valmisteen käyttö elintarvikkeen valmistuksessa siten, että se tulee kosketuksiin elintarvikkeen sisältämän veden kanssa kuumennuksessa, erityisesti leivonnassa.

Tiivistelmä:

9  
L3

Elintarvikeöljyvalmiste perustuu rypsi- tai rapsiöljyyn.  
Öljy sisältää tokoferoliantioksidanttia ja  
5  $\alpha$ -lipolinhappoa antioksidantin regeneroijana.